



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 153735

(51) Int. Cl.⁴ C 08 J 5/22, C 25 B 13/08

(21) Patentsøknad nr. 801635
(22) Inngivelsesdag 30.05.80
(24) Løpedag 30.05.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI
KAISHA,
2-6, Dojimahama 1-chome,
Kita-ku, Osaka-shi,
Osaka,
Japan.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 01.12.80
(44) Utlegningsdag 03.02.86

(72) Oppfinner KYOJI KIMOTO, Yokohama-shi, Kanagawa,
HIROTSUGU MIYAUCHI, Ota-ku, Tokyo,
JUKICHI OHMURA, Yokohama-shi,
Kanagawa, MIKIO EBISAWA,
Hiratsuka-shi, Kanagawa,
TOSHIOKI HANE, Kawasaki-shi,
Kanagawa,
Japan.

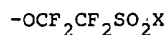
(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 31.05.79, Japan, nr. 67887/79.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FLUORERT KATIONBYTTERMENBRAN OG FREMGANGSMÅTE VED
FREMSTILLING AV DENNE.

(57) Sammendrag

Fluorerte kationbyttermembraner med en gradvis reduksjon i densitetsforholdet mellom karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og den totale densitet av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper fra membranens ene overflate mot den andre overflaten eller til et innvendig plan. Membranen består av en fluorkarbonpolymer med sidegrupper $-OCF_2COOM$ og $-OCF_2CF_2SO_3M$. Minst 20 % av karboksyl- og/eller karboksylatgruppene befinner seg i en overflate av membranen. Membranen fremstilles ved å behandle en overflate av membranen bestående av en fluorkarbonpolymer inneholdende sidegrupper med formelen:



hvor i hver X uavhengig er fluor, klor, brom, hydrogen, ammonium, en kvartærnær ammoniumgruppe eller et metallatom,

med et behandlingsmiddel med reduserende virkning i nærvær av et reaksjonskontrollerende middel valgt fra karboksylsyrer, sulfonsyrer, alkoholer, nitriler og etere. Kationbyttermembranen anvendes ved elektrolyse av f.eks. alkalimetallhalogenider.

M i gruppene ovenfor er hydrogen, ammonium, kvartærnær ammonium eller metall.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

5

10

15

20

25 Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret kationbytter-
membran av en fluorert polymer og en fremgangsmåte ved frem-
stilling derav. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen en
kationbyttermembran av en polyfluorkarbonpolymer som inne-
holder påhengt karboksylsyre- eller karboksylat- (salt av
30 karboksylsyren) grupper og påhengte sulfonsyre- og/eller sul-
fonat- (salt av sulfonsyren) grupper som er sådan forbedret at
man ikke får delvis spaltning eller avskalling, dottlignende
svelling og/eller blæredannelser på det karboksylsyregruppe-
rikere overflate- (anrikt sammenlignet med den andre over-
35 flaten)-skikt av membranen under elektrolysen av f.eks. en
vandig løsning av et alkalimetallhalogenid ved bruk av kat-
ionbyttermembranen under strengere betingelser og som er
karakterisert ved at et prosentvis forhold (p) mellom den-
siteten A av vedhengende karboksylsyre- og/eller karboksy-

153735

2

latgrupper og densiteten B av vedhengende sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper gitt ved formel (a):

5

$$p = \frac{A}{A + B} \times 100 \quad (\%) \quad (a)$$

er minst 20% i en overflate av membranen og at forholdet (p) gradvis avtar fra den ene overflate mot den andre eller et plan inne i membranen hvor A når 0 og at forholdet (p) og tykkelsen (t) i um mellom den ene overflate og den andre overflate eller et plan inne i membranen i tverrsnitt parallelt med membranens overflater tilfredsstiller den følgende ulikhet (b):

15

$$\left| \frac{\Delta p}{\Delta t} \right| \leq 12 \quad (\%/\mu\text{m}) \quad (b)$$

og en fremgangsmåte for fremstilling av en slik membran.

20

Mange kationbyttermembraner av fluorerte polymerer er blitt foreslått for bruk i elektrolyse av en vandig løsning av et alkalimetallhalogenid. F.eks. er en kationbyttermembran av en fluorert polymer inneholdende påhengte sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper kjent som erholdes ved forsåpning (hydrolyse) av en membran fremstilt fra en kopolymer av tetrafluor-etylen og perfluor-3,6-dioksa-4-metyl-7-okten-sulfonylfluorid. Denne kjente fluorerte polymertype-kationbyttermembran som inneholder bare sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper, har imidlertid en slik ulempe at membranen, når den brukes ved elektrolyse av en vandig løsning av et alkalimetallhalogenid, har tendens til å tillate gjennomtrengning av hydroksylioner som vandrer tilbake fra katodedelen fordi membranen har tendens til å swelle på grunn av den sterkt hydrofile karakter av sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppene. Denne ulempen fører til lav strømvirkningsgrad under hele elektrolysen. Spesielt når elektrolysen utføres ved fremstilling av en vandig løsning av kaustisk soda med natrium-

hydroksydkonsentrasjon på minst 20 vekt-%, er strømvirkningsgraden så ekstremt lav at prosessen er økonomisk ufordelaktig sammenlignet med elektrolysen av vanlige løsninger av natriumklorid ved den konvensjonelle kvikksølvprosess eller diafragma-prosess.

Ulempen med slik lav strømvirkningsgrad kan i noen grad reduseres ved å senke ionebytterkapasiteten til en membran til sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper som ionebyttergrupper, f.eks. til mindre enn 0,7 milliekvivalenter pr. gram av en tørr harpiks i hydrid tilstand (H eller syreform) som danner membranen fordi membranens hydrofile karakter senkes slik at membranens svelling under elektrolyse i noen grad undertrykkes, og følgelig konsentrasjonen av fikserte ioner i membranen, hvilken konsentrasjon er en bestemmende faktor i strømvirkningsgraden og er temmelig høy sammenlignet med den i en svellet membran fremstilt av en sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppeholdig harpiks med en høyere ionebytterkapasitet i tørr tilstand. F.eks. bedrer anvendelsen av en membran med en senket ionebytterkapasitet strømvirkningsgraden i elektrolyse av natriumklorid som gir en 20 vekt-% vandig løsning av kaustisk soda til et nivå på ca. 80%. Imidlertid fører senkningen av ionebytterkapasiteten i membranen for forbedring av strømvirkningsgraden til en slik betydelig økning i elektrisk motstand hos membranen at elektrolyseprosessen ikke kan utføres økonomisk. Uansett hvor lav ionebytterkapasiteten til en perfluorert kationbyttermembran som inneholder bare sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper som ionebyttergrupper kan være ved et slikt offer at dens elektriske motstand kan øke, er temmelig vanskelig å oppnå en strømvirkningsgrad på ca. 90% under elektrolysen ved å bruke en slik membran.

På den annen side er kationbyttermembraner av fluorkarbonpolymerer som inneholder bare karboksylsyre- og/eller karboksylater som ionebyttergrupper beskrevet i de britiske patent-er nr. 1.497.748 og 1.497.749 og US-patent nr. 4.065.366. Slike membraner viser en mindre svellingstendens og kan følgelig ha en så høy konsentrasjon av fikserte ioner deri

153735

4

under elektrolysen at strømvirkningsgrad på 90% eller mer kan oppnås. Videre er membranene tilstrekkelig kjemisk stabile til å brukes i elektrolyse under vanlige betingelser. Imidlertid har membranene som inneholder karboksylsyre- og/

5 eller karboksylatgrupper høyere elektrisk motstand enn for-
annevnte membraner som inneholder sulfonsyre- og/eller sul-
fonatgrupper. Når derfor en membran som inneholder bare
karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper brukes i elektro-
lyse ved en høy strømtetthet, oppstår den ulempe at enhets-
10 forbruket av elektrisk energi økes ekstremt. Når videre en
slik membran brukes i en vandig alkaliløsning med høy alkali-
konsentrasjon under strenge betingelser over et langt tids-
rom oppstår den ulempe at membranen gradvis skrumper og blir
så sprø at laminatspaltning og/eller avskalling eller sprek-
15 dannelsen av overflatedelen til membranen oppstår, hvilket
fører til senkning av strømvirkningsgraden.

For å unngå de ulemper som følger med bruk av membranen som inneholder bare karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper

20 som ionebyttergrupper, har man derfor foreslått en kation-
byttermembran som oppnås ved blanding av en fluorkarbonpoly-
mer som inneholder karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper
eller grupper som kan forandres til karboksylsyregrupper
(i det følgende ofte kalt "precursor-grupper") og en fluor-
25 karbonpolymer som inneholder sulfonsyre- og/eller sulfonat-
grupper eller grupper som kan forandres til sulfonsyregrupp-
er (i det følgende ofte kalt "precursor-grupper") og forme
blandingen til en membran og, hvis precursor-grupper fore-
ligger i membranen, forsåpe membranen (japansk patentsøknad
30 nr. 36,589/1977) og en kationbyttermembran som erholdes ved
å laminere en membran av en fluorkarbonpolymer inneholdende
karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper eller precursor-
grupper derav og en membran av en fluorkarbonpolymer som
inneholder sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper eller precu-
35 sor-grupper derav og, hvis precursor-grupper foreligger,
forsåpe den laminerte membran (tysk Offenlegungsschrift
nr. 2.817.344). Imidlertid er disse polymerene gjensidig så
lite fordragelige at det kan være vanskelig å oppnå en til-
fredsstillende blanding eller laminering. Det er derfor et

uløst problem at kationbyttermembranene fremstilt fra disse polymerer har lett for å gi avskalling eller sprekkdannelse og/eller blæredannelse under bruken av disse i elektrolyse under strenge betingelser. Videre er kationbyttermembranen av disse polymerene som er blandet med hverandre ganske utilfredsstillende fra synspunktet god utnyttelse av den høye strømvirkningsgrad-givende virkning av karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppene og den lave elektriske motstandsgivende virkning av sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppene på grunn av at membranen bare viser en virkning som ligger mellom en membran inneholdende bare karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og en membran inneholdende bare sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper. Dette kan også sies med hensyn til kationbyttermembraner som erholdes ved terpolymerisering av en monomer med en karboksylsyre- og/eller en karboksylatgruppe eller en prekursorgruppe derav, en monomer med en sulfonsyre- og/eller en sulfonatgruppe eller en prekursorgruppe derav og et fluoreert olefin og forme terpolymeren til en membran og, hvis prekursorgruppene er tilstede i membranen, forsåpe membranen (ovennevnte japanske patentansøking nr. 36,589/1977 og japansk patentansøking nr. 23,192/1977.)

I US-patent nr. 4.151.053 (tilsvarende britisk patent nr. 1.523.047) og tysk Offenlegungsschrift nr. 2.817.315 beskrives kationbyttermembraner erholdt ved kjemisk behandling av en overflatesjikt del av en membran av en fluorkarbonpolymer inneholdende sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper under dannelse av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper i den ene overflatesjikt del. Slike kationbyttermembraner er så effektive for vesentlig forhindring av tilbakevandring eller diffusjon derigjennom av hydroksydioner under elektrolyse at en høy strømvirkningsgrad kan oppnås. Da slike kationbyttermembraner anbrakt i en elektroslysecelle videre har karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppene bare i de meget tynne overflatesjikt delene på den side som vender mot katoden og sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppene med en sterkt hydrofil karakter i resten av disse, er membranenes elektriske motstand så lav at elektrolyseprosessen kan utføres med stor fordel fra synspunktet enhetsforbruk av elektrisk

kraft.

Imidlertid er det et alvorlig behov på området for utvikling av en kationbyttermembran som kan brukes under strengere elektrolysebetingelser, d.v.s. en høyere strømtetthet og høyere temperatur. I så henseende er ovennevnte konvensjonelle kationbyttermembraner fremdeles utilfredsstillende på grunn av uheldige fenomener så som partiell spaltning eller avskalling, dottlignende svelling og/eller blæredannelse på overflatesjikt delen av membranen som opptrer under elektrolyse under strengere betingelser slik det fremgår fra sammenligningseksemplet 1 som skal gis senere.

Det er derfor et formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en kationbyttermembran som kan brukes ved elektrolyse under strengere betingelser uten at det opptrer ugunstige fenomener så som partiell spaltning eller avskalling, dottlignende svelling og/eller blæredannelse av overflatesjikt delen til membranen og som har høy virkningsgrad ved bruk i elektrolyse. Et annet formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte ved fremstilling av en kationbyttermembran av ovenfor beskrevne art.

Det foregående og andre formål, trekk og fordeler ved foreliggende oppfinnelse vil fremgå for en fagmann av den følgende detaljerte beskrivelse og krav sett i sammenheng med den vedlagte tegning hvori:

Figuren er en grafisk fremstilling som viser sammenhengen mellom andelen (p) og tykkelsen (t) som begge defineres i det følgende i kationbytterharpiksen ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilt i eksempel 1 som vil bli gitt senere.

Foreliggende oppfinnere har undersøkt årsaken til slike ugunstige fenomen som er nevnt ovenfor og sterk forskning for å utvikle en kationbyttermembran som ikke forårsaker de ugunstige fenomen under elektrolyse selv under strengere betingelser som ovenfor nevnt. Som resultat har man funnet at de ugunstige fenomen som er nevnt ovenfor ikke opptrer i en

- kationbyttermembran hvor densitetsforholdet av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper i forhold til den totale tetthet av karboksylsyre-og/eller karboksylatgrupper og sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper i overflatene til membranene eller tverrsnittplanene parallelt til overflaten av membranene gradvis avtar fra en overflate av membranen til den andre overflate eller et visst innvendig tverrsnitt derav.
- 10 Nærmere bestemt og ifølge et aspekt av foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fluoreret kationbyttermembran omfattende en fluorkarbonpolymer inneholdende påhengte karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og påhengte sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper hvor densitetsforholdet av påhengte karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper i forhold til den totale densitet av påhengte karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og påhengte sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper er forskjellig mellom en overflate og et invendig plan i tverrsnittet parallelt med membranens overflate;
- 20 hvilken membran omfatter en fluorkarbonpolymer inneholdende vedhengende karboksylsyre og/eller karboksylatgrupper med formelen (1)
- $$\text{-OCF}_2\text{COOM} \quad (1)$$
- 25 hvor hver M uavhengig er hydrogen, ammonium, en kvartærnær ammoniumgruppe eller et metallatom, og vedhengende sulfonsyre og/eller sulfonatgrupper med formel (2)
- $$\text{-OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M} \quad (2)$$
- 30 hvor hver M uavhengig er som ovenfor angitt, og

hvor forholdet (p) angitt ved ligning (a):

$$p = \frac{A}{A + B} \times 100 \quad (\%) \quad (a)$$

hvor A er densiteter av vedhengende grupper med formelen (1) og B er densiteten av vedhengende grupper med formel (2),

153735

8

er minst 20% i en overflate av membranen, og at forholdet (p) gradvis avtar fra en overflate til den andre overflate eller til det plan inne i membranen hvor A når null, og at forholdet (p) og tykkelsen (t) i μm mellom den ene over-
 5 flate og den andre overflaten eller et plan inne i membranen i tverrsnitt parallelt med membranens overflater tilfreds-
 stiller følgende ulikhet (b):

$$10 \quad \left| \frac{\Delta p}{\Delta t} \right| \leq 12 \quad (\%/ \mu) \quad (b).$$

Ulikhet (b) betyr at den maksimale nedadgående
 gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) for forholdet (p) er høyst 12% pr. μm
 i tykkelse av membranen i en grafisk fremstilling med
 15 Cartesisk koordinatsystem med en ordinat som angir forholdet
 (p) (%) og en abscisse som angir tykkelsen (t) (μ).

Fluorkarbonpolymeren som utgjør kationbyttermembranen ifølge
 foreliggende oppfinnelse kan videre inneholde andre ione-
 20 byttergrupper valgt fra fosforsyregrupper ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), fosfat-
 grupper (salter av fosforsyregrupper), fosforsyrtingrupper
 ($-\text{PO}_2\text{H}_2$), fosfittgrupper (salter av fosforsyrtinggruppe),
 fenoliske hydroksylgrupper, fenoliske hydroksylatgrupper
 (salter av fenoliske hydroksylgrupper) og sulfonamidgrupper
 25 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHR}$ hvori R er alkyl, eller $-\text{SO}_2\text{NHR}'\text{NH}_2$ hvori
 R' er alkyl; idet det vises til US-patent nr. 3.969.285 og
 4.085.071).

Kationbyttermembranen ifølge foreliggende oppfinnelse er
 karakterisert ved at den har så utmerket virkning ved bruk
 30 for elektrolyse at den gir høy strømvirkningsgrad og har
 lav elektrisk motstand, d.v.s. så stabil med hensyn til
 sprekking eller avskalling, dovtlignende svelling og/eller
 blæring av overflatesjikt delen av membranen under strengere
 elektrolysebetingelser enn vanlige elektrolysebetingelser
 35 sammenlignet med konvensjonelle kationbyttermembraner at
 membranens utmerkede virkning i bruk for elektrolyse kan
 opprettholdes over et langt tidsrom, og at det er lett og
 billig å fremstille membranen.

Den utmerkede virkningen til kationbyttermembranen i følgende oppfinnelse ved bruk for elektrolyse kan tilskrives den struktur hos membranen at forholdet (p) er 20% til 100%, fortrinnsvis 40% til 100%, helst 60% til 100%, i en overflate av membranen, og forholdet (p) avtar gradvis fra en overflate mot den andre overflaten eller det plan inne i membranen hvor A når null, og den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) av forholdet (p) til tykkelse (t) er maksimalt 12%/µm fortrinnsvis i området fra 0,1 til 12%/µm, særlig i området 0,5 til 10 %/µm, og helst i området 2 til 8%/µm. Forholdet (p) i overflaten motsatt nevnte overflate av membranen er fortrinnsvis 0%, d.v.s. membranen ifølge foreliggende oppfinnelse inneholder fortrinnsvis i det vesentlige ingen karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper men sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper i motsatt overflate av nevnte ene overflate av membranen.

Når kationbyttermembranen ifølge foreliggende oppfinnelse brukes i elektrolyse av en vandig løsning av et alkalimetallhalogenid, er det normalt fordelaktig å anbringe membranen i en elektrolysecelle slik at den karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupperikere overflate av membranen vender mot en katode. I dette tilfellet skrumper denne overflaten på grunn av tilstedeværelsen av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper i overflaten når den kommer i kontakt med en sterkt konsentrert vandig løsning av en alkali. Følgelig blir konsentrasjonen av fikserte ioner i overflaten så høy at membranen effektivt hindrer gjennomtrengning eller tilbakevandring derigjennom og diffusjonen deri av hydroksylioner hvilket fører til høy strømvirkningsgrad.

Det optimale forhold (p) i den karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppe-rikere overflate av membranen ifølge foreliggende oppfinnelse kan velges avhengig av ekvivalentvekten (EW) hos membranen eller sjiktet derav som inneholder karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper, og forskjellige faktorer så som strømdensitet, elektrolysetemperatur og alkalikonsentrasjon når membranen brukes ved elektrolyse av en vandig løsning av et alkalimetallhalogenid. Ekvivalent-

153735

10

- vekt er vekten av tørr polymer i gram som inneholder en ekvivalent av potensial ionebytterkapasitet. Ettersom ekvivalentvekten til membranen eller sjiktet derav som inneholder karboksylsyregrupper og/eller karboksylatgrupper i alminnelighet er høyere, kan forholdet (p) være lavere.
- 5 Ekvivalentvekten til membranen eller sjiktet derav som inneholder karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper kan være 1.000 til 2.800, fortrinnsvis 1.100 til 2.000, helst 1.100 til 1.700. Når ekvivalentvekten overskrider 2.800, har den
- 10 elektriske motstand i en membran tendens til å bli ufordelaktig høy. Når ekvivalentvekten er mindre enn 1.000, tenderer en membrans mekaniske styrke til å bli utilstrekkelig ved bruk for elektrolyse.
- 15 Ifølge den foretrukne utførelsesform av foreliggende oppfinnelse inneholder en kationbyttermembran karboksylsyregrupper og/eller karboksylatgrupper hovedsakelig i et tynt sjikt på siden av en overflate av membranen og inneholder hovedsakelig bare sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper i
- 20 resten som utgjør hoveddelen av membranen. Når alkalimetallioner i dette tilfellet beveger seg fra et anodekammer til et katodekammer, er membranens elektriske motstand ekstremt lav sammenlignet med en membran som inneholder bare karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper som ionebyttergrupper.
- 25 Ovennevnte kationbyttermembran kan lages av en sammensatt membran sammensatt av to typer fluorerte polymerer som er forskjellige i ekvivalentvekt med 150 eller mer. I dette tilfelle foretrekkes det at tykkelsen av typen fluorert polymer med en høyere ekvivalentvekt er opptil halve tykkelsen
- 30 av hele membranen, og at karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper er tilstede i den utvendige overflatedelen av den fluorerte polymer med en høyere ekvivalentvekt.
- 35 Tykkelsen til kationbyttermembranen ifølge foreliggende oppfinnelse ligger generelt i området fra $40\mu\text{m}$ til $500\mu\text{m}$ fortrinnsvis i området fra $100\mu\text{m}$ til $250\mu\text{m}$. Tykkelsen til sjiktet som inneholder karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper kan velges avhengig av molekylvekten til sjiktet og

- elektrolysebetingelsene hvorunder membranen ifølge foreliggende oppfinnelse brukes. I alminnelighet er imidlertid tykkelsen til et sjikt innenfor membranen fra den karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppeholdige overflate til planet
- 5 inne i membranen hvor densiteten av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper nå er null minst $2,5 \mu\text{m}$. fortrinnsvis minst $7,5 \mu\text{m}$, og den øvre grense for ovennevnte tykkelse varierer avhengig av den tillatelige elektriske motstand hos membranen.
- 10 Kationbyttermembranen ifølge foreliggende oppfinnelse er meget stabil sammenlignet med konvensjonelle kationbyttermembraner selv om den brukes under slike elektrolysebetingelser at membranen er i kontakt med en vandig sterkt konsentrert alkaliløsning ved høy strømtetthet og høy temperatur.
- 15 Grunnen til dette ligger i at forholdet (ρ) av densiteten av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper i forhold til den totale densiteten av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper og sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper gradvis avtar med en gradient som ligger innenfor et spesifikt område fra en overflate av membranen til den andre overflate eller det plan innenfor membranen hvor densiteten av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper når null.
- 25 Kationbyttermembraner beskrevet i japansk patentansøkning nr. 36.589/1977 og tysk Offenlegungsschrift nr. 2.817.344 som fremstilles ved en blandemetode eller en lamineringsmetode hvori en karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppeholdig polymer og en sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppeholdig polymer anvendes, kan som følge av utilstrekkelig
- 30 blanding eller laminering fremkalle avskalling, (spesielt ved en laminert membran) eller sprekkdannelse eller blæredannelse over en kort tidsperiode ved bruk i elektrolyse under strenge betingelser som forut beskrevet.
- 35 Også kationbyttermembraner beskrevet i US-patent nummer 4.151.053 og tysk Offenlegungsschrift nummer 2.817.315 som fremstilles ved kjemisk overføring av sulfonsyregrupper i et overflatesjikt av en membran til karboksylsyre-

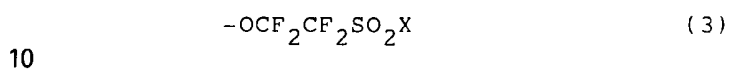
- grupper kan lide av delvis avskalling, dottlignende svelling og/eller blæredannelse i de karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppeholdige sjikt derav i elektrolyse under strenge betingelser fordi membranene har hovedsaklig ingen gradvis
- 5 avtagende tetthet av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper med gradienter som beskrevet i foreliggende oppfinnelse fra en overflate av hver membran til den andre overflaten eller det plan innenfor hver membran hvor tettheten av karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper nå er null.
- 10 Følgelig kan slike membraner ikke forhindre senkning av strømvirkningsgraden og dannelse av elektrisk motstand.

- Derimot kan membraner ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes selv ved en så høy strømtetthet som f.eks. 70 A/dm^2
- 15 over et langt tidsrom uten avskalling, sprekkdannelse etc. av det karboksylsyre- og/eller karboksylatgruppeholdige sjiktet i membranen. Således kan membranens gode virkning ved elektrolytisk bruk opprettholdes gjennom et langt tidsrom.

- 20 Membranen ifølge foreliggende oppfinnelse kan lamineres til forsterkningsmateriale for å bedre mekanisk styrke. For dette formål er duker eller nett av polytetrafluoretylen-fibere mest egnet. Et porøst polytetrafluoretylenark eller
- 25 -film kan også brukes. Et forsterkningsmateriale innstøpes normalt i den sulfonsyre- eller sulfonatgrupperikere overflatedel av membranen. Hvor membranen er en sammensatt membran som ovenfor beskrevet, innstøpes forsterkningsmaterialet normalt i den del av polymeren med en lavere ekvivalentvekt.
- 30 Alternativt kan en fiberpolytetrafluoretylen innføres i membranen for å forbedre dennes mekaniske styrke.

- Ifølge et annet aspekt av foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av en fluorert
- 35 kationbyttermembran omfattende behandling med et behandlingsmiddel valgt fra gruppen bestående av en vandig reduksjonsløsning av en uorganisk syre, en vandig reduserende løsning av et uorganisk salt, en vandig reduserende løsning av hydrazin, en vandig reduserende løsning av en uorganisk syre

- og et uorganisk salt, og en vandig reduserende løsning av et uorganisk salt og hydrazin, av en overflate av en membran omfattende en fluorkarbonpolymer inneholdende påhengte grupper med formelen (3):



- hvor i hver X uavhengig er fluor, klor, brom, hydrogen, ammonium, kvartærnær ammonium eller et metallatom, for å overføre en del av påhengte grupper med formel (3) til påhengte grupper med formel (1):

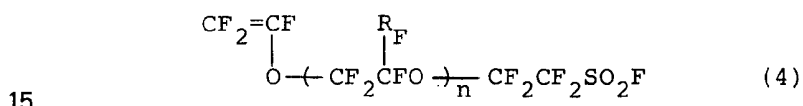


- 20 hvor i hver M uavhengig er hydrogen, ammonium, en kvartærnær ammoniumgruppe eller et metallatom, og ved å omdannede gjenværende vedhengende grupper av formel (3) til vedhengende grupper av formel (2).

- 25 Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at behandlingen foretas i nærvær av minst et reaksjonskontrollerende middel valgt fra gruppen $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -karboksylsyrer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -sulfonsyrer $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoholer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -nitriler og $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -etere, forutsatt at når midlet inneholder hydrazin, velges
- 30 minst ett reaksjonskontrollerende middel fra $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoholer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -nitriler og $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -etere, hvorved man får en fluorert kationbyttermembran ifølge oppfinnelsen som er beskrevet tidligere og i krav 1.

Membranen omfattende en fluorkarbonpolymer inneholdende på-
 5 hengte grupper med formelen (3) hvilken membran skal brukes
 som utgangsmateriale i fremgangsmåten ifølge oppfinnelse
 kan fremstilles som følger.

Først utføres kopolymerisasjonen av tetrafluoretylen med
 10 minst en fluorert vinylmonomer som inneholder en sulfonfyl-
 fluoridgruppe og angis ved den generelle formel (4):



hvor R_F er F, CF_3 eller CF_2OCF_3
 og n er et heltall fra 0 til 3,

Fortrinnsvis anvendes en fluorert vinylmonomer med formelen
 20 (4) hvor R_F er CF_3 og n er 1. Etter behov kan minst en
 fluorert vinylmonomer med den generelle formel (5):



hvor D er Cl, CF_3 , OCF_3 eller OC_3F_7 ,
 25 brukes som en tredje monomer i ovennevnte kopolymerisering.

En annen monomer eller andre monomerer kan brukes som ytter-
 ligere valgfrie monomerer i små mengder i kopolymerisasjonen
 for innføring i den endelige kationbyttermembran av andre
 30 ionebyttergrupper enn de foran nevnte karboksylsyre- og/eller
 karboksylatgrupper og sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper.

Blandingsmolarforholdet av tetrafluoretylen og minst en
 35 fluorert vinylmonomer med formel (4) og, om ønsket, minst
 en fluorert vinylmonomer med formel (5) og annen monomer
 eller andre monomerer kan normalt justeres slik at en ko-
 polymer som skal erholdes har monomerenheter i mengder som
 vil tilfredsstille følgende ulikhet:

$0,04 \leq m \leq 0,15$, fortrinnsvis $0,06 \leq m \leq 0,13$, helst $0,07 \leq m \leq 0,13$

$$5 \quad \text{hvor} \quad m = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{Mol monomer} \\ \text{inneholdende SO}_2\text{F} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{mol monomerenheter} \\ \text{inneholdende SO}_2\text{F} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Mol monomerenheter} \\ \text{ikke inneholdende} \\ \text{SO}_2\text{F} \end{array} \right]}$$

10 Dette tilsvarende hovedsakelig at ekvivalentvekten til kopolymeren normalt ligger i området fra 1.000 til 2.800, fortrinnsvis i området fra 1.100 til 2.000, helst i området fra 1.100 til 1.700.

På den annen side er molarforholdet angitt med formelen:

15

$$\frac{\left[\begin{array}{c} \text{Mol monomer} \\ \text{med formelen (5)} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{Mol tetrafluor-} \\ \text{etylen} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Mol monomer} \\ \text{med formelen (5)} \end{array} \right]}$$

20

normalt i området fra 0 til 0,20, fortrinnsvis i området fra 0 til 0,10, helst i området fra 0 til 0,05.

25 Kopolymeren som skal brukes for fremstilling av en membran som igjen skal brukes som utgangsmateriale i fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ifølge alle vanlige polymerisasjonsmetoder som er kjent på området homopolymerisering eller kopolymerisering av et fluorert etylen så som metoder hvilke anvender et ikke-vandig system, metoder som anvender et vandig system og en metode som anvender ultrafiolette stråler. Kopolymeriseringen utføres normalt ved en temperatur på 0 til 200°C under et trykk på 1 til 200 kg/cm². Kopolymerisering i et ikke-vandig system utføres i et inert fluorert løsningsmiddel i de fleste tilfeller. Som egnet inert fluorert løsningsmiddel kan nevnes 35 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan og perfluorkarboner så som perfluormetylcykloheksan, perfluordimetylcyklobutan, per-

153735

16

fluoroktaner, perfluorbenzen og lignende. Den vandige polymerisering utføres ved å bringe monomerene i kontakt med et vandig medium inneholdende en fri radikalpolymerisasjonsinitiator og et suspensjonsdannende middel som gir en oppslemning av polymerpartikler eller -kuler, eller ved å kontakte monomerer med et vandig medium inneholdende en fri radikalpolymerisasjonsinitiator og et dispergeringsmiddel som er inaktivt ved telomerisering av monomerer og gir en kolloidal dispersjon av polymerpartikler, etterfulgt av koagulering av dispersjonen.

For det andre smeltes etter polymerisasjonen den resulterende kopolymer og formes til en tynn membran ved bruk av en rekke kjente teknikker.

15

Kopolymeren kan etter forming til en membran lamineres med et forsterkningsmateriale så som en duk eller nett for å forbedre mekanisk styrke. Som forsterkningsmateriale er duker eller nett fremstilt av polytetrafluoretylenfibere mest egnet. Et porøst polytetrafluoretylenark eller -film kan også anvendes. Alternativt kan et fiberpolytetrafluoretylen innbygges i kopolymeren og den resulterende blanding kan smeltes og formes til en membran for å forbedre den mekaniske styrke derav.

25

Ved den sammensatte kationbyttermembran som er den foretrukne utførelsesform av ovenfor beskrevne oppfinnelse, fremstilles to typer av kopolymerer med ekvivalentvektforskjell på 150 eller mer ifølge ovenfor beskrevne polymerisasjonsmetoder etterfulgt av forming til tynne filmer og lages til en sammensatt membran. I denne sammensatte membranen foretrekkes det at tykkelsen til laget fremstilt av den tynne filmen av polymer har en høyere ekvivalentvekt opp til halvparten av tykkelsen av membranen og at det forsterkningsmaterialet som foran nevnt hvis brukt, er innstøpt i laget som er laget av den tynne filmen med lavere ekvivalentvekt.

35

For det tredje overføres etter behov grupper som forekommer i kopolymeren hvilken danner membranen og er angitt ved for-

melen (6):



5 delvis eller fullstendig til grupper med formelen (7):



10 hvori hver X' uavhengig er klor, brom, hydrogen, ammonium, kvartærnær ammoniumgruppe eller et metallatom.

Overføring kan utføres enten ved en metode (I) eller en metode (II) som beskrevet nedenfor.

15

Metode (I)

Sulfonylfluoridgrupper i gruppene med formel (6) forsåpes eventuelt og gir sulfonsyre- og/eller sulfonat- (salt av sulfonsyre) grupper. Sulfonylfluoridgruppene eller sulfonsyre- og/eller sulfonatgruppene behandles med et reduksjonsmiddel og gir sulfinsyre- og/eller sulfinat- (salt av sulfinsyre) grupper. Eksempler på egnede reduksjonsmidler ved denne behandlingen er metallhydrider med den generelle formel MeLH_4 (hvor Me er et alkalimetall, L er aluminium eller bor) eller den generelle formel M^yEH_y (hvor M^y er et alkali- eller jordalkalimetall og y er 1 eller 2) blant slike reduksjonsmidler som er beskrevet i US-patent nr. 4.151.053.

30 Som slike metallhydrider kan nevnes litiumaluminiumhydrid, litiumborhydrid, kaliumborhydrid, natriumborhydrid, natriumhydrid, litiumhydrid, kaliumhydrid, bariumhydrid, kalsiumhydrid og lignende. De optimale betingelser kan velges avhengig av typen reduksjonsmiddel, typen funksjonelle grupper som skal behandles og lignende. I alminnelighet ligger reaksjonstemperaturen i området fra -50°C til 250°C , fortrinnsvis i området fra 0°C til 150°C . Reduksjonsmidlet brukes normalt i form av en løsning. Som egnet løsning for fremstillingen av en løsning av reduksjonsmiddel kan det nevnes vann; polare organiske løsningsmidler så som metanol, tetrahydro-

furan, dietylen glykol-dimetyleter, acetonitril, propionitril og benzonitril; ikke-polare organiske løsningsmidler så som n-heksan, benzen og cykloheksan; og blandede løsningsmidler derav. Mengden reduksjonsmiddel som skal brukes er minst
5 den samme i ekvivalent som den mengde funksjonelle grupper som skal behandles hvilke er tilstede i kopolymeren som utgjør membranen. Imidlertid foretrekkes det at en stor over-skuddsmengde av reduksjonsmiddel brukes. Det anvendte trykk
10 under behandlingen er ikke kritisk og kan være atmosfærisk eller over atmosfærisk trykk, men behandlingen utføres normalt under atmosfærisk trykk. Behandlingen eller reaksjonstiden ligger normalt i området fra 1 min. til 100 timer. Sulfin-syren og/eller sulfinatgruppene som dannes ved behandling
15 kan delvis eller fullstendig omsettes med klor og/eller brom og danne sulfonylklorid- og/eller sulfonylbromidgrupper.

Metode (II)

Sulfonylfluoridgrupper i gruppene med formel (6) forsåpes og gir sulfonsyre- og/eller sulfonat- (salt av sulfonsyren)
20 grupper. Sulfonsyren- og/eller sulfonatgruppene omsettes med en reaktant valgt fra fosforhalogenid og svovelhalogen-ider hvori halogenet er klor eller brom, og gir sulfonyl-klorid- og/eller sulfonylbromidgrupper. Eksempler på en
25 slik reaktant er PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , PCl_3 , PBr_5 , POBr_3 , PBr_3 og blandinger derav. Andre lignende halogeneringsmidler enn dem som er nevnt ovenfor kan også brukes. Ved denne metoden (II), er bare klor og brom mulige som X' i formelen (7).

30 Således erholdes en membran omfattende en fluorkarbonpolymer inneholdende påhengte grupper med formelen (3):



35 hvori hver X uavhengig er fluor, klor, brom, hydrogen, ammonium, en kvartærnær ammonium og et metallatom.

Ifølge fremgangsmåten ved foreliggende oppfinnelse behand-

- les en overflate av en membran omfattende en fluorkarbon-polymer inneholdende påhengte grupper med formelen (3) med et behandlingsmiddel valgt fra gruppen bestående av en vandig reduserende løsning av minst en uorganisk syre, en vandig reduserende løsning med minst et uorganisk salt, en vandig reduserende løsning av hydrazin, en vandig reduserende løsning av minst en uorganisk syre og minst et uorganisk salt, og en vandig reduserende løsning av minst et uorganisk salt og hydrazin i nærvær av minst ett reaksjonskontrollerende middel valgt fra gruppen C_1 - C_{12} -karboksylsyrer, C_1 - C_{12} -sulfonsyrer, C_1 - C_{12} -alkoholer, C_1 - C_{12} -nitriler og C_2 - C_{12} -etere, forutsatt at når midlet inneholder hydrazin, velges det reaksjonskontrollerende middel fra C_1 - C_{12} -alkoholer, C_1 - C_{12} -nitriler og C_2 - C_{12} -etere. Det foretrekkes at behandlingsmidlet valgt fra ovennevnte vandige reduserende løsninger brukes i form av en blanding derav med et reaksjonskontrollerende middel. Bruken av blandingen (løsning) av behandlingsmidlet og det reaksjonskontrollerende middel er fordelaktig på grunn av lett operasjon og lett kontroll av reaksjonen, hvilket er relativt dårlig når behandlingen utføres ved å kontakte en overflate av membranen med det reaksjonskontrollerende middel og deretter kontakte den ene overflate med behandlingsmidlet.
- Eksempler på uorganiske syrer som kan brukes som reduksjonsmiddel i behandlingsmidlet i fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse er hydrogenjodidsyre, hydrogenbromidsyre, hypofosforsyring, hydrogensulfid, arsensyre, fosforsyring, svovelsyring og salpetersyring. Eksempler på uorganiske salter som kan brukes som reduksjonsmiddel i behandlingsmidlet er ammonium, eller alkali eller jordalkalimetall-salter av ovennevnte uorganiske syre som er løselig i vann eller i en blanding av vann og et reaksjonskontrollerende middel. En blanding av forskjellige uorganiske syrer, en blanding av forskjellige uorganiske salter, en blanding av en uorganisk syre og et uorganisk salt eller annen tenkelig blanding kan brukes i behandlingsmidlet så fremt bestanddelene i blandingen ikke vil reagere med hverandre.

Behandlingsmidlet som inneholder et reduksjonsmiddel som ovenfor nevnt brukes normalt i et stort overskudd.

- Et stort utvalg av reaksjonskontrollerende midler kan brukes i kombinasjon med et passende behandlingsmiddel i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen så fremt de er inerte overfor grupper med formel (3) og den reduserende uorganiske syre eller dets salt eller hydrazin i behandlingsmidlet. Det skal bemerkes at hydrazin reagerer med en syre under dannelse av et salt.

- Virkningsmekanismen til et reaksjonskontrollerende middel for å tjene hensikten i foreliggende oppfinnelse er ennå ikke avklaret, men antas å være at det reaksjonskontrollerende middel virker som et medium for å øke affiniteten av en membran som behandles overfor et reduksjonsmiddel valgt fra uorganiske syrer, uorganiske salter og hydrazin og frembringe inntrengning av reduksjonsmidlet inn i membranens indre for å la reduksjonsmidlet reagere med membranen ikke bare på overflatesjiktet men også i de innvendige deler av membranen, og i ekstreme tilfeller, også på overflatesjiktet motsatt den overflate som bringes i kontakt med behandlingsmidlet.

- Eksempler på C_1 - C_{12} -karboksylsyrer og C_1 - C_{12} -sulfonsyrer som kan brukes som reaksjonskontrollerende middel i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er monobasiske eller polybasiske syrer så som maursyre, eddiksyre, propionsyre, n-smørsyre, isosmørsyre, n-valeriansyre, kapronsyre, n-heptansyre, laurinsyre, fluoreddiksyre, kloreddiksyre, bromeddiksyre, dikloreddiksyre, malonsyre, glutarsyre, trifluoreddiksyre, perfluorpropionsyre, perfluorsmørsyrer, perfluorvaleriansyrer, perfluorkapronsyrer, perfluor-n-heptansyre, perfluorkapronsyrer, perfluorglutarsyre, trifluormetansulfonsyre, perfluorheptansulfonsyrer, metansulfonsyre, etansulfonsyre, propansulfonsyrer, butansulfonsyrer, pentansulfonsyrer, heksansulfonsyrer og heptansulfonsyrer. Foretrukne er eddiksyre, propionsyre, kapronsyre, trifluoreddiksyre, perfluorkapronsyrer, perfluorsmørsyrer og per-

fluorheptansulfonsyrer.

Eksempler på C_1 - C_{12} -alkoholer som kan brukes som reduksjonskontrollerende midler er mono- eller polyoler så som metanol, etanol, propanol, etylenglykol, dietylenglykol, 1,4-butan-
5 diol, 1,8-oktandiol og glyserol. Foretrukne er metanol og etanol.

Eksempler på C_1 - C_{12} -nitriler som kan brukes som reaksjonskontrollerende middel er acetoneitril, propionitril og adipinsyreitril.
10

Eksempler på C_2 - C_{12} -etere som kan brukes som reaksjonskontrollerende middel er dietyleter, tetrahydrofuran, dioksan, monoetylenglykoldimetyleter, dietylenglykoldimetyleter, trietylenglykoldimetyleter og tetraetylenglykoldimetyleter.
15

Behandlingsmidlet som skal brukes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan normalt være en vandig løsning som inneholder 2 til 95 vekt-% fortrinnsvis 5 til 90 vekt-% og særlig 10 til 80 vekt-% av et reduksjonsmiddel valgt fra uorganiske syrer, uorganiske salter og hydrazin. Når en blanding av behandlingsmidlet og et reaksjonskontrollerende middel brukes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, kan blandingen normalt inneholde 100 ppm til 80 vekt-%. fortrinnsvis 1.000 ppm til 80 vekt-% av det reaksjonskontrollerende middel. Det må imidlertid bemerkes at blandingsforholdet av vann og reduksjonsmiddel og, om tilstede, det reaksjonskontrollerende middel ikke kan velges uavhengig av ekvivalentvekten til membranen som skal behandles, fordrageligheten av reduksjonsmiddel og, om tilstede, det reaksjonskontrollerende middel med vann, den tilsiktede gradient av forholdet (p) til tykkelse (t), og den tilsiktede tykkelse av et sjikt inneholdende karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper. Generelt, jo høyere reduksjonsmiddelkonsentrasjonen til behandlingsmidlet eller blandingen derav med det reaksjonskontrollerende middel er, jo høyere har forholdet (p) i den behandlede overflate av membranen tendens til å være, og jo lavere blandingsforholdet av vann til
20
25
30
35

reaksjonskontrollerende middel i blandingen derav med behandlingsmidlet er, jo større er tykkelsen av det behandlede sjikt som inneholder karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper.

5

Behandlingen av en overflate av membranen med ovennevnte behandlingsmiddel eller blanding derav med det reaksjonskontrollerende middel kan normalt utføres ved en temperatur fra 0°C til 150°C , fortrinnsvis fra 30°C til 120°C over et

10

tidsrom fra 1 time til 70 timer, fortrinnsvis fra 3 timer til 50 timer. Etter behov kan membranen for å redusere mengden av sulfinsyre-og/eller sulfinatgrupper som kan dannes under ovennevnte behandling, behandles med en sur vandig løsning av saltsyre, svovelsyre eller lignende under opp-

15

varming og forsåpes med en alkali og eventuelt oksyderes med en vandig løsning av underklorsyrling eller lignende.

I de følgende eksempler og sammenligningseksempler ble gradientene og forholdet (p) til tykkelsen (t) undersøkt som

20

følger. En kationbyttermembran (r) med samme ionebytterkapasitet som en kationbyttermembran (s) som skal undersøkes med hensyn til gradienter av forholdet (p) til tykkelse (t) og ikke inneholder noen påhengte sulfonsyre- og/eller sulfonatgrupper, men påhengte karboksylsyre- og/eller karboks-

25

ylatgrupper til hvilke alle $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{X}$ -gruppene i gruppene med formel (3) ble overført, ble fremstilt på hovedsakelig samme måte som ved fremstillingen av kationbyttermembranen (s), bortsett fra at overføringen ble utført fullstendig. Mem-

30

branen (r) ble målt ved "attenuated" total refleksjonsspektrum (i det følgende kalt ATR) for å finne en absorbans med hensyn til et absorpsjonsband karakteristisk for karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper, og denne absorbans basert på grunnlinjemetoden og bestemmes som 100% i relativ absorbans. Membranen (s) ble underkastet på den side som

35

har karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupperik overflate, måling av ATR for å finne en absorbans og en relativ absorbans ($P_0\%$) med hensyn til et absorpsjonsband som er karakteristisk for karboksylsyre- og/eller karboksylatgrupper. Deretter ble membranen (s) avskavet på ovennevnte side i en gitt tykkelse ($T_1 \mu$) og ATR ble målt på samme måte som

beskrevet ovenfor for å finne en relativ absorbans ($P_1\%$) hvor den gitte tykkelse erholdes ved å trekke den målte tykkelse av den avskavede membran (s) fra den målte tykkelsen til den opprinnelige membran (s). Den relative absor-

5 bans ($P_0\%$) svarer til forholdet (p) i den ovennevnte overflate når tykkelsen er (t) er 0, og den relative absorbans ($P_1\%$) svarer til det forholdet (p) i et plan inne i membranen i tverrsnitt parallelt med overflatene til membranen hvor

10 tykkelsen (t) er $T_1 \mu$. Hovedsakelig de samme metoder som er beskrevet overfor ble gjentatt for å finne relative absorbanter ($P_2\%$, $P_3\%$, ...) i sammenheng med tykkelser $T_2 \mu$, $T_3 \mu$, ..., henholdsvis). De relative absorbanter ($P_0\%$, $P_1\%$, $P_2\%$, $P_3\%$) ble avsatt mot tykkelsene (0μ , $T_1 \mu$, $T_2 \mu$, $T_3 \mu$...) og ga en grafisk fremstilling med en

15 ordinat som anga forholdet (p) og en absisse som anga tykkelsen (t). Gradientene til forholdet (p) til tykkelse (t) ble funnet fra kurven. Måling av ATR ble utført ved å bruke en kombinasjon av et difraksjonsgitter-infrarødt-spektrofotometer modell IRA-2 og en "attenuated" totalreflektor modell

20 ATR-6 (handelsnavn på produkter fremstilt av Japan Spectroscopic Company, Ltd., Japan).

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse i

25 nærmere detalj.

30

35

153735

-24

EKSEMPEL 1

16 g $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}}}$, 0,16 g ammoniumpersulfat og

- 5 160 ml oksygenfritt³ vann ble fylt i en 500 cm³ rustfri stål-autoklav. Den resulterende blanding ble emulgert med 1,6 g ammoniumpersulfat som emulgator. Kopolymerisering ble utført ved 50°C i 9 timer ved innføring av tetrafluoretylen i emulsjonen under et tetrafluoretylentrykk på 5,5 kg/cm²
- 10 og bruke 0,007 g natriumhydrogensulfitt som promotor. En del av den erholdte kopolymer ble forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda med metanol (1:1 i volum), og ionebytterkapasiteten til den forsåpede kopolymer ble undersøkt å ga en ionebytterkapasitet på 0,81 milliekvivalenter pr.
- 15 gram tørr polymer.

- Resten av kopolymeren ble vasket med vann, formet til en membran på 250 µm tykkelse og forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum). Den
- 20 resulterende membran ble tilstrekkelig tørket og dyppet i en løsning av fosforpentaklorid i fosforoksyklorid (blandingsvektforhold = 1:3) ved 110°C i 20 timer. Den således behandlede membran ble målt ved ATR hvilket viste et sterkt absorpsjonsband ved 1420 cm⁻¹ karakteristisk for sulfonfyl-
- 25 klorid. Mellom rammer av akrylharpiks ble to ark av denne membranen festet i stilling ved hjelp av pakninger laget av polytetrafluoretylen. Rammene med to ark av membranen ble neddykket i en løsning av en vandig 57 vekt-% hydrogenjodid-syreløsning og iseddik (volumforhold = 11:1) ved 72°C i 17
- 30 timer. Membranen ble så underkastet forsåpningsbehandling med en vandig natriumhydroksyd-løsning og oksydasjonsbehandling med en vandig 5 vekt-% natriumhypokloritt ved 90°C i 16 timer. Membranens ATR ble så målt. Absorpsjonsbandet ved 1690 cm⁻¹ som er karakteristisk for karboksylat- (salt av karboksylsyre) grupper ble målt når membranoverflaten
- 35 behandlet med blandet løsning inneholdende hydrojodsyre ble målt ved ATR, idet absorpsjonsbandet ved 1060 cm⁻¹ som er karakteristisk for sulfonat- (salt av sulfonsyre) grupper ble observert når membranoverflaten som ikke var behandlet

med den blandede løsning inneholdende hydrogenjodidsyre ble målt med ATR. Tverrsnittet av membranen skåret vinkelrett på overflaten ble farget med en vandig Malachite-grønn løsning med en pH-verdi på 2. Et sjikt med en tykkelse på ca. 14 μm på siden av membranoverflaten som var behandlet med den blandede løsning inneholdende hydrogenjodidsyre ble farget blå mens resten av tverrsnittet til membranen ble farget gult. (generelt farges et sjikt med en forhold (p) på mer enn ca. 60% blått). Kationbyttermembranen som beholdtes i dette eksempel ble trinnvis avskavet på den siden av membranflaten som var behandlet med den blandede løsning inneholdende hydrogenjodidsyre og målt med ATR for å finne et forhold (p) i hvert trinn som følger.

15	t= 0 μm p=100%
	t= 5 μm p= 86%
	t=10 μm p= 72%
	t=15 μm p= 50%
	t=20 μm p= 36%
20	t=31 μm p= 0%

Fra ovennevnte data beholdtes en kurve vist på figuren og man finner en maksimal avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) på 4,4%/ μm .

25 Virkningen av kationbyttermembranen i dette eksempel ved bruk for elektrolyse ble målt som følger. Kationbyttermembranen ble innsatt i en elektrolytisk celle med et arbeidsområde på 0,3 dm² (5 cm x 6 cm) på en slik måte at den karboksylatgruppeholdige overflaten til membranen vender mot katoden og danner et anodekammer og et katodekammer adskilt ved membranen. Anoden var en metallelektrode med utmerket dimensjonsstabilitet og katoden var en jernelektrode. En vandig mettet natriumkloridløsning innstilt på en pH-verdi på 3 ved kontinuerlig tilsetning av saltsyre ble sirkulert i anodekammeret, og en vandig 8N kaustisk soda-løsning ble sirkulert gjennom katodekammeret under tilsetning av vann til løsningen for å holde kaustisk-sodakonsentrasjonen deri konstant. Under disse betingelsene ble elektrisk strøm

ført mellom elektrodene med en strømtetthet på 70 A/dm^2 . Elektrolysen ble utført ved ca. 90°C . Strømvirkningsgraden ble beregnet ved å dividere mengden fremstilt kaustisk soda i anodekammeret pr. time med den teoretiske verdi beregnet fra mengden av passert elektrisitet.

Forandringene i strømvirkningsgrad og cellespenning med tiden er vist i tabell 1

TABELL 1

Elektrolysetid (timer)	24	720
Strømvirkningsgrad (%)	93	93
Cellespenning (volt)	4,2	4,2

Etter ferdig elektrolyse ble den brukte membranen visuelt undersøkt og viste ingen fysikalsk skade så som partiell avskalling, sprekkdannelse, blærer eller lignende.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

En kationbyttermembran ble fremstilt på hovedsakelig samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at en vandig 57 vekt-% hydrogenjodidsyreløsning alene ble brukt i stedet for en blandet løsning som i eksempel 1 og sammensatt av en vandig 57 vekt-% hydrogenjodidsyreløsning og iseddik og neddyppingsbehandlingen i denne hydrogenjodidsyreløsning ble utført ved 83°C i 20 timer. ATR av membranen ble deretter målt.. Absorpsjonsbåndet ved 1690 cm^{-1} som er karakteristisk for karboksylat- (salt av karboksylsyre) grupper ble observert når membranoverflaten behandlet med hydrogenjodidsyreløsning ble målt med ATR. Membranoverflaten som ble behandlet med hydrogenjodidsyreløsning ble funnet å ha et forhold (p) på 100%. Tverrsnittet av membranen skåret loddrett på overflatene ble farget med en vandig Malachite-grønn løsning med en pH-verdi på 2. Et sjikt med en tykkelse på ca. 6μ på den side av membranoverflaten som var behandlet med hydrogenjodidsyreløsning ble farget blå mens resten av tverrsnittet til membranen ble farget gult. Den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) av forholdet (p) til tykkelse (t) var $19\%/ \mu$.

Virkningen til kationbyttermembranen ifølge dette sammenligningseksempel ved bruk for elektrolyse ble bestemt på samme måte som i eksempel 1.

- 5 Forandringene i strømvirkningsgrad og cellespenning med tid er vist i tabell 2.

TABELL 2

10	Elektrolysetid (timer)	24	720
	Strømvirkningsgrad (%)	93	85
	Cellespenning (volt)	4,3	4,6

- 15 Etter endt elektrolyse ble den brukte membranen observert visuelt og viste blæredannelse. Tverrsnittet av den brukte membranen skåret loddrett på overflaten ble observert visuelt og viste delvis avskalling av det karboksylatgruppeholdige overflatesjiktet på ca. 4 μm .

20 SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2

- En kopolymer ble fremstilt på hovedsaklig samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at tetrafluoretylentrykket var 5,0 kg/cm^2 i stedet for 5,5 kg/cm^2 . En del av kopolymeren ble forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum), og ionebytterkapasiteten til den forsåpede kopolymer ble undersøkt og ga en ionebytterkapasitet på 0,83 milliekvivalent pr. gram tørr polymer. Resten av kopolymeren ble formet til en membran (Cl) på 50 μm tykkelse.
- 30 På den annen side ble 16 g $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$, 0,17 g ammoniumpersulfat og oksygenfritt vann fylt i en 500 cm^3 rustfri stålautoklav. Den resulterende blandingen ble emulgert med ammoniumperfluoroktanoat som en emulgator. Kopolymeriseringen ble utført ved 50°C ved innføring av tetrafluoretylen i emulsjonen under et tetrafluoretylentrykk på 7 kg/cm^2 og bruk av natriumhydrogensulfitt som promotor. En del av kopolymeren ble forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum) og ionebytterkapasiteten til den forsåpede kopolymer ble undersøkt og viste
- 35

153735

28

en ionebytterkapasitet på 1,10 milliekvivalenter pr. gram tørr polymer. Resten av kopolymeren ble formet til en membran (C2) med 100 μ m i tykkelse.

- 5 Membranene (C1) og (C2) ble varmpresset i nær kontakt med hverandre og ga en laminert membran som så ble forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum).

- 10 Virkningen til den laminerte kationbyttermembran ifølge dette sammenligningseksempel ved bruk for elektrolyse ble bestemt ved den ytre overflaten av membranen (C2)-sjiktet som vender mot katoden på samme måte som i eksempel 1.

- 15 Forandringene i strømvirkningsgrad og celledspenning med tiden er vist i tabell 3.

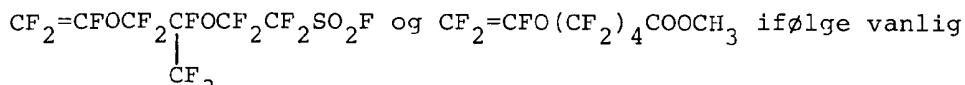
TABELL 3

20	Elektrolysetid (timer)	24	720
	Strømvirkningsgrad (%)	92	84
	Cellespenning (volt)	12,4	13,6

- 25 Etter endt elektrolyse ble den brukte laminerte membranen observert visuelt og viste blæredannelse over hele membranens overflate. Tverrsnittet av den brukte laminerte membran skåret perpendikulært på overflatene ble visuelt observert og viste delvis avskalling på kanten av lamineringen til membranene (C1) og (C2).

30 SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 3

- En kopolymer med en ionebytterkapasitet grunnet sulfonatgrupper på 0,71 milliekvivalenter pr. gram tørr polymer og en ionebytterkapasitet av karboksylatgrupper på 1,5 milliekvivalenter pr. gram tørr polymer ved forsåpning med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum) ble fremstilt fra tetrafluoretylen,



kjente metoder. Kopolymeren ble formet til en membran på

250 μm i tykkelse og forsåret med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum).

5 Virkningen til kationbyttermembranen i dette sammenlignings-
eksempel ved bruk for elektrolyse ble bestemt på samme måte
som i eksempel 1.

10 Forandringene i strømvirkningsgrad og cellespenning med tid-
en er vist i tabell 4.

TABELL 4

	Elektrolysetid (timer)	24	720
	Strømvirkningsgrad (%)	89	82
15	Cellespenning (volt)	3,8	3,7

EKSEMPLER 2 OG 3

20 Kationbyttermembraner ble fremstilt på hovedsakelig samme
måte som i eksempel 1 bortsett fra at hver av de blandede
løsninger som er oppført i tabell 5 ble brukt i stedet for
en blandet løsning som brukt i eksempel 1 og neddyppings-
behandlingen i hver av de blandede løsninger ble utført under
de behandlingsbetingelser som er oppført i tabell 5.

25 Med hensyn til hver kationbyttermembran er forholdet (p) i
membranoverflaten behandlet med den blandede løsning og den
maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) oppført i ta-
bell 5 sammen med virkningen i bruk for elektrolyse som ble
bestemt på samme måte som i eksempel 1.

30 Etter fullstendig elektrolyse ble hver av de brukte membraner
observert visuelt og viste ingen fysikalsk ødeleggelse så
som avskalling, sprekkdannelse, blæredannelse eller lignende.

35

153735

Eksempel nr.	Blandet opløsning	Behandlings- betingelser	TABELL 5 Forhold (p) på overflaten (%)	$\frac{ \Delta p }{\Delta t}$ maks (%/μ)	Virkning	
					24 timer	720 timer
2	57 vekt-% hydrojod- syre: propionsyre = 11:1 (i volum)	72°C 18 timer	100	4	$\frac{94}{4,3}$	$\frac{94}{4,3}$
3	57 vekt-% hydrojod- syre: n-kaprylsyre = 500:1 (i vekt)	83°C 20 timer	100	4,2	$\frac{93}{4,2}$	$\frac{93}{4,2}$
Anmerkning						
* Strømvirkningsgrad (%)						
Cellespenning (volt)						
** Elektrolysetid						

EKSEMPEL 4

- En 250 μm -tykk membran av en kopolymer med påhengte sulfonylfluoridgrupper fremstilt ifølge eksempel 1 ble behandlet på den ene overflate med en blandet løsning av en vandig 20 vekt-% hydrazinløsning og metanol (volumforhold = 1:2) ved romtemperatur i 16 timer. Den resulterende membran ble behandlet med en vandig 1N saltsyreløsning ved 90°C i 16 timer, forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 volum), og behandlet med en vandig 5 vekt-% natriumhypoklorittløsning ved 90°C i 16 timer. ATR av kationbyttermembranen som man derved fikk ble så målt. Absorpsjonsbåndet ved 1690 cm^{-1} som er karakteristisk for karboksylat- (salt av karboksylsyre) grupper ble observert når membranoverflaten som var behandlet med den blandede hydrazinholdige løsning ble målt med ATR. Andelen (p) i membranoverflaten som var behandlet med den blandede løsning var 80%. Den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) var 7%/ μm .

EKSEMPEL 5

- To typer kopolymerer ble fremstilt på hovedsakelig samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at tetrafluoretylentrykkene var henholdsvis 5,0 kg/cm^2 og 7,0 kg/cm^2 . Del av hver kopolymer ble forsåpet med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum) og ionebytterkapasiteten til den forsåpede kopolymer ble undersøkt. Kopolymeren fremstilt under et tetrafluoretylentrykk på 5,0 kg/cm^2 og forsåpet hadde en ionebytterkapasitet på 0,91 milliekvivalenter pr. gram tørr polymer. Polymeren fremstilt under et tetrafluoretylentrykk på 7,0 kg/cm^2 og forsåpet hadde en ionebytterkapasitet på 0,75 milliekvivalenter pr. gram tørr polymer. Resten av den dannede polymer ble formet til en membran (E1) med 100 μm tykkelse, og resten av sistnevnte kopolymer ble formet til en membran (E2) med 50 μm tykkelse.
- Membranene (E1) og (E2) ble varmepresset i tett kontakt med hverandre og ga en laminert membran. Den laminerte membranen ble plassert på en duk av polytetrafluoretylen på slik måte at den utvendige overflaten til membransjiktet (E1) fikk kontakt med duken, og således oppvarmet i vakum at duk-

en ble innstøpt i membran (E1)-laget for å forsterke den laminerte membranen. Duken av tetrafluoretylen var en ca. 0,15 mm tykke leno woven-duk med 10 wefts pr. cm av en 400 denier multifilament og 10 warps pr. cm av et par av en 200
5 denier multifilament.

På samme måte som i eksempel 1 ble den forsterkede laminerte membran overført i en membran med sulfonylkloridgrupper som så ble behandlet på den ytre overflaten av membranen (E2)-
10 laget med en blandet løsning av en vandig 57 vekt-% hydrogenjodidsyreløsning og iseddik (volumforhold = 10:1) ved 83°C i 20 timer, etterfulgt av forsåpning med en blanding av 6N vandig kaustisk soda og metanol (1:1 i volum). Den resulterende membran ble videre behandlet med en 5 vekt-% natrium-
15 hypoklorittløsning ved 90°C i 16 timer. Tverrsnittet av den derved erholdte kationbyttermembran skåret perpendikulært på overflatene ble fargebehandlet med en vandig Malachite-grønn løsning med en pH-verdi på 2. Et sjikt med en tykkelse på ca. 11µm på siden av membranen (E2) overflat-
20 en behandlet med blandingsløsningen som inneholdt hydrogenjodidsyre ble farget blå mens resten av tverrsnittet til membranen ble farget gult. Forholdet (p) i membranoverflaten behandlet med den blandede løsning var 85%. Den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) var 4,5%/µm.

25 Virkningen til den forsterkede laminerte kationbyttermembranen i dette eksemplet ved bruk for elektrolyse ble målt hovedsakelig på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at en 4N vandig kaustisk soda-løsning ble sirkulert gjennom katode-
30 kammeret.

Forandringene i strømvirkningsgrad og celledspenning med tiden er vist i tabell 6.

35

TABELL 6

Elektrolysetid (timer)	24	720
Strømvirkningsgrad (%)	93	93
Celledspenning (volt)	4,2	4,2

Etter ferdig elektrolyse ble den brukte membranen undersøkt visuelt og viste ingen fysisk skade så som partiell avskalling, sprekkdannelse, blæredannelse eller lignende.

5 EKSEMPLER 6 TIL 9

- Fra sulfonylkloridgruppeholdige membraner som fremstilt i eksempel 5 ble forsterkede laminerte kationbyttermembraner fremstilt på hovedsakelig samme måte som i eksempel 5, unntatt at hver av de dannede løsninger angitt i tabell 7 ble
10 brukt i stedet for en blandet løsning som anvendt i tabell 5, og dyppebehandlingen i hver av de blandede løsninger ble utført under de betingelser som er angitt i tabell 7.

- Med hensyn til hver kationbyttermembran er forholdet (p) i
15 membranoverflaten behandlet med den blandede løsning og den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) oppført i tabell 7 sammen med virkningen under bruk ved elektrolyse som ble målt på samme måte som i eksempel 5.

- 20 Etter ferdig elektrolyse ble hver av de brukte membraner undersøkt visuelt og viste ingen fysikalsk skade så som partiell avskalling, sprekkdannelse, blæredannelse eller lignende.

25

30

35

153735

34

Eksempel nr.	Blandet oppløsning	Behandlings- betingelser	Forhold (p) på overflaten (%)	$\left \frac{\Delta p}{\Delta t} \right _{\text{maks}}$ (%/p)	Virkning*	
					24 timer	720 timer**
6	57 vekt-% hydrojod- syre: iseddiksyre = 2:1 (i volum)	60°C 17 timer	60	4,3	$\frac{92}{4,1}$	$\frac{92}{4,1}$
7	57 vekt-% hydrojod- syre: propionsyre = 3:1 (i volum)	60°C 17 timer	40	5,0	$\frac{90}{4,0}$	$\frac{90}{4,0}$
8	47 vekt-% hydrobrom- syre: iseddiksyre = 3:1 (i volum)	90°C 16 timer	65	3,5	$\frac{92}{4,1}$	$\frac{92}{4,1}$
9	30 vekt-% hypofosfor- syre: n-kaprylsyre = 600:1 (i vekt)	90°C 16 timer	53	4,0	$\frac{91}{4,0}$	$\frac{91}{4,0}$

Anmerkning

*

Strømvirkningsgrad (%)
Cellespenning (volt)

**

Elektrolysetid

EKSEMPEL 10

En forsterket laminert kationbyttermembran ble fremstilt på hovedsakelig samme måte som i eksempel 6, bortsett fra at en blandet løsning av en vandig 57 vekt-% hydrogenjodidsyre, iseddik og n-kaprylsyre (volumforhold = 2:1:0,003) ble 5 brukt i stedet for en blandet løsning som i eksempel 6. Forholdet (p) i membranoverflaten behandlet med den blandede løsning var 61%, og den maksimale avtagende gradient ($|\Delta p / \Delta t|_{\text{maks}}$) var 4,2%/μm.

10

15

20

25

30

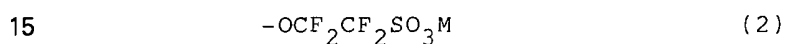
35

P a t e n t k r a v

1. Fluorert kationbyttermembran omfattende en fluorkarbon-
 5 polymer inneholdende vedhengende karboksylsyre- og/eller
 karboksylatgrupper med formelen (1):



- 10 hvor hver M uavhengig er hydrogen, ammonium, en kvarternær
 ammoniumgruppe eller et metallatom,
 og vedhengende sulforsyre-og/eller sulfonatgrupper med
 formel (2):



- hvor hver M uavhengig er som ovenfor angitt,
 idet forholdet mellom densiteten av karboksylsyre- og/eller
 karboksylatgrupper og den totale densitet av karboksylsyre-
 20 og/eller karboksylatgrupper og sulfonsyre- og/eller sulfon-
 atgrupper varierer mellom en overflate og et innvendig plan
 i tverrsnitt parallelt med membranens overflater,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at forholdet (p) ut-
 trykt ved ligningen (a):

25
$$p = \frac{A}{A + B} \times 100 \quad (\%) \quad (a)$$

- hvor A er densiteten av vedhengende grupper med formelen
 (1) og B er densiteten av vedhengende grupper med formelen
 30 (2),
 er minst 20 % i én overflate av membranen, at forholdet (p)
 gradvis avtar fra den ene overflate mot den annen overflate
 eller et plan inne i membranen hvor A når null, og at for-
 holdet (p) og tykkelsen (t) i μm mellom den ene overflate
 35 og den andre overflate eller et plan inne i membranen i
 tverrsnitt parallelt med membranens overflater tilfreds-
 stiller den følgende ulikhet (b):

$$\left| \frac{\Delta p}{\Delta t} \right| \leq 12 \text{ (\%/}\mu\text{m)} \quad (\text{b}).$$

2. Fluorert kationbyttermembran ifølge krav 1, k a r a k-
 5 t e r i s e r t v e d at forholdet (p) ligger i området
 fra 60 % til 100 % i membranens ene overflate.

3. Fluorert kationbyttermembran ifølge krav 1 eller 2,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den maksimale verdi
 10 av $\left| \Delta p / \Delta t \right|$ ligger i området fra 2 %/ μm til 8 %/ μm .

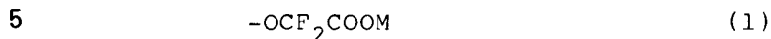
4. Fluorert kationbyttermembran ifølge kravene 1 til 3,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av en
 15 komposittmembran sammensatt av to typer sjikt av fluorkar-
 bonpolymerer med en forskjell i ekvivalentvekt på 150 eller
 mer, idet tykkelsen av sjiktet av fluorkarbonpolymer med
 høyere ekvivalentvekt er opptil halvparten av membranens
 hele tykkelse, de vedhengende grupper med formel (1) fore-
 20 ligger i sjiktet av fluorkarbonpolymer med den høyere ekvi-
 valentvekt, og sjiktet av fluorkarbonpolymer med den lavere
 ekvivalentvekt inneholder hovedsakelig bare vedhengende
 grupper med formel (2) som ionebyttergrupper.

25 5. Fremgangsmåte ved fremstilling av en kationbyttermembran
 ifølge krav 1, hvorved man med et behandlingsmiddel
 valgt fra gruppen bestående av en vandig reduserende løsning
 av en uorganisk syre, en vandig reduserende løsning av et
 30 uorganisk salt, en vandig reduserende løsning av hydrazin,
 en vandig reduserende løsning av en uorganisk syre og et
 uorganisk salt, og en vandig reduserende løsning av et
 uorganisk salt og hydrazin, behandler én overflate av en
 membran omfattende en fluorkarbonpolymer inneholdende ved-
 35 hengende grupper med formelen (3):



hvor hver X uavhengig er fluor, klor, brom, hydrogen,

ammonium, en kvarternær ammoniumgruppe eller et metallatom, for å overføre en del av de vedhengende gruppene med formel (3) til vedhengende grupper med formel (1):



- 10 hvor hver M uavhengig er hydrogen, ammonium, en kvarternær ammoniumgruppe eller et metallatom, og ved å omdanne de gjenværende vedhengende grupper av formel (3) til vedhengende grupper av formel (2), k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen med behandlingsmiddelet foretas i nærvar av minst ett reaksjonskontrollerende middel valgt fra gruppen $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -karboksylsyrer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -sulfonsyrer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoholer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -nitriler og
- 15 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -etere, forutsatt at når behandlingsmiddelet inneholder hydrazin, er minst det ene reaksjonskontrollerende middel valgt fra $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoholer, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -nitriler og $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -etere.
- 20 6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at man velger behandlingsmiddelet og minst det ene reaksjonskontrollerende middel i form av en blanding derav.
- 25 7. Fremgangsmåte ifølge kravene 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at man behandler en membran hvor X er klor.
- 30 8. Fremgangsmåte ifølge kravene 5 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at man behandler en komposittmembran bestående av to typer filmer av fluorkarbonpolymerer med ekvivalentvektforskjell på 150 eller mer, og behandler den utvendige overflate av filmen av fluorkarbonpolymer med den høyere ekvivalentvekt.

153735

